

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-218917

(43)Date of publication of application : 26.09.1991

(51)Int. Cl.

C01B 35/06

(21)Application number : 01-273393

(71)Applicant : HASHIMOTO KASEI KOGYO KK

(22)Date of filing : 19.10.1989

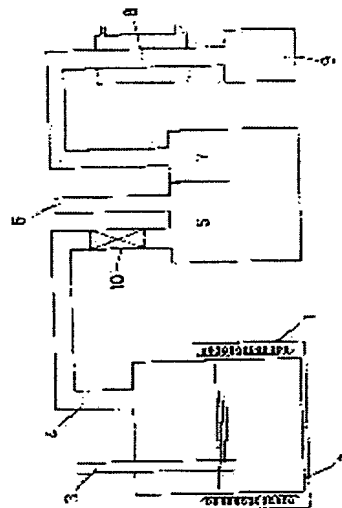
(72)Inventor : OMI TADAHIRO
MIKI MASAHIRO
MAENO MATAGORO
ISHIDA TAKASHI

(54) PRODUCTION OF BORON TRICHLORIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To synthesize boron trichloride in high yield by continuously supplying aluminum trichloride and boron trichloride in a gas state to promote the reaction.

CONSTITUTION: For example, an aluminum chloride generator 2 is charged with metal aluminum blocks and preheated at 200-400° C with a heater 1. A vapor phase reactor 5 made of Ni, comprising a tubular hollow tower is preheated at 200-400° C, while a separator 7 is cooled with air and a cooler 8 is cooled with a coolant. Boron trichloride is continuously synthesized by supplying predetermined amts. of chlorine and boron trifluoride to the generator 2 and the reactor 5, respectively. The reaction of vapor phase $AlCl_3$ and vapor phase BF_3 proceeds very fast with the stoichiometric mixing proportion at a temp. higher than the temp. at which $AlCl_3$ can exist in a vapor phase, and the reaction completely terminates in a few seconds. Production of AlF_3 in a powdery state affects nothing on the process of the reaction. AlF_3 is stable under about 800° C which is the sublimation temp. and can be easily separated from the vapor phase reaction system. Moreover, AlF_3 shows no reactivity when mixed with the liquid phase of $AlCl_3$ produced by cooling, and can be separated by distillation of $AlCl_3$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection][Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted]

registration]

[Date of final disposal for
application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

【物件名】

資料第2号

【添付書類】



資料第2号

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報(A) 平3-218917

⑫ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)9月26日

C 01 B 35/06

6750-4G

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑭ 発明の名称 三塩化ホウ素の製造方法

⑮ 特 願 平1-273393

⑯ 出 願 平1(1989)10月19日

⑰ 発 明 者 大 見 忠 弘 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋2-1-17-301
 ⑰ 発 明 者 三 木 正 博 大阪府大阪市阿倍野区南塚山1丁目23番14-621
 ⑰ 発 明 者 前 野 又 五 郎 大阪府和泉市光台2-42-8
 ⑰ 発 明 者 石 田 隆 史 大阪府堺市城塚台3丁目23-2
 ⑱ 出 願 人 楠本化成工業株式会社 大阪府堺市海山町7丁目227番地
 ⑲ 代 理 人 弁護士 尾 関 弘

明 細 書

1. 発明の名称

三塩化ホウ素の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 気体の三塩化アルミニウムと三フッ化ホウ素を気相反応器に連続的に供給して反応せしめることにより三塩化ホウ素を合成することを特徴とする三塩化ホウ素の製造方法。

(2) アルミニウムと塩素及び/又は塩素化合物との反応で生成する気体の三塩化アルミニウムを気相反応器に連続的に供給して、連続的に供給される三フッ化ホウ素と反応させることにより三塩化ホウ素を合成することを特徴とする三塩化ホウ素の製造方法。

(3) 塩素化合物が塩化ホウ素及び/又はアルミニウムと反応する塩素化合物であることを特徴とする請求項1項に記載の三塩化ホウ素の製造方法。

(4) 固体塩化アルミニウムを連続的に昇華させ、気相反応器に連続的に供給し、三フッ化ホウ素

と反応させることにより、三塩化ホウ素を合成することを特徴とする三塩化ホウ素の製造方法。

3. 発明の詳述な説明

【産業上の利用分野】

本発明は半導体プロセス用のエッチング剤及びフッ化ホウ素の製造原料として利用される高純度の三塩化ホウ素の製造方法に関する。

【従来技術】

従来から三塩化ホウ素の製造方法については次の方法が知られている。

(1) 例えば特許第5019089号又は第5025138号明細書に記載の如く、三塩化ホウ素と炭素との混合物に500℃以上で塩素を反応させる方法。

(2) 例えば特許第58-57358号明細書に記載の如くホウ素を酸性炭に吸着させた後、高温で塩素を反応させる方法。

(3) 例えば特許第51-89188号明細書に記載の如くアルカリ土類金属ホウ化物と塩化ホウ素との反応。

4) J. Am. Chem. Soc., 62巻1257頁(1940)並びにInorganic Syntheses 3巻 27~30頁に記載の如く、固体のハロゲン化アルミニウムを昇華状態で、三フッ化水素と反応させる方法。但しこの方法ではハロゲンは塩素と臭素である。

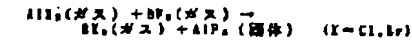
(1)及び(2)の方法は酸化水素・炭素・塩素系による合成方法であり、反応温度は一般に1000~1300℃の高温であり、改善された方法に於いても800~800℃である。反応系の材質は高温と塩素による腐食に対し苛酷な条件に耐えねばならない。更にこの方法ではホスゲン(COCl_2)等の塩素系不純物の生成を避けることが出来ない。このホスゲンは三塩化水素と沸点が4℃しか異ならず、蒸留では除去できない。

(3)の方法は合成が困難であり高価なアルカリ土類水素化合物を使用するので大規模生産の工業的製法に適さない。

(4)の方法は三ハロゲン化アルミニウムをその昇華温度に加熱し、三フッ化水素と反応させ三ハ

ロゲン化水素が得られる方法である。

特開平3-218917(2)



この方法では0.5モルの三塩化アルミニウムを昇華させて、反応当量より大過剰の2モルの三フッ化水素を用いて反応させ、三塩化アルミニウム当たりの収率は80%で三塩化水素を留めているが、三フッ化水素当たりの収率は極めて低く20%である。この方法を用いると非反応の三フッ化水素を回収又は除外するための設備が必要となる。しかし三フッ化水素は極めて高価の貴重なガスであり、又焙焼中の水素フッ化物イオンはカルシウムイオンと反応し難く、廃水処理に特別な化学処理が必要である。

以上のような諸問題があるために、この反応は三塩化水素の工業的製造として用いられることなく今日に至っている。発明者らはこの反応を様々な面から詳細に検討した結果、工業的製造に用いられない原因は次の点にあることを究明するに至った。即ち、三塩化アルミニウムが三フッ化水

(発明の構成並びに作用)

本発明は気体の三塩化アルミニウムと三フッ化水素を連続的に気相反応させて三塩化水素を合成する新製造方法である。

即ち、気相三塩化アルミニウムと気相三フッ化水素の反応は化学量論比の混合比率(等モル組成)で、三塩化アルミニウムが、気相として存在する温度(180℃)以上に於いて、極めて迅速であり、秒速で完全に反応することを見出した。

反応生成物としてフッ化アルミニウムが相変化に生成することは、反応進行に何等の障害とならない。フッ化アルミニウムは約800℃以上で昇華する化合物であるが、それ以下の温度では安定な化合物であり、気相反応系から容易に分離でき、又生成する三塩化アルミニウムの再加熱相に導入しても何等反応性はなく三塩化アルミニウムの高圧により完全に分離される。

従来、固体の三塩化アルミニウムの昇華と三フッ化水素との反応を同一反応器で行う方法は、本質的に固相表面反応となり、生成フッ化アルミ

(発明が解決しようとする課題)

本発明は気相で三塩化アルミニウムと三フッ化水素とを連続的に供給して反応を進行させ回収率で三塩化水素を合成する製造方法及び装置を開発することである。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは、固体又は熔融状態のアルミニウムに酸素、塩化水素及び/又はアルミニウムと反応する塩素化合物とを連続的に供給反応させて、発生した気相三塩化アルミニウムを合成するか、又は三塩化アルミニウムを加熱昇華させて、気相三塩化アルミニウムを発生させ、これを気相反応器に於いて三フッ化水素と気相反応せしめる新しい製造を用いることにより、前記した諸障害を完全に解決出来ることを明らかにし、発明を完成することが出来た。

ニウムが腐蝕反応を阻害するため、昇華速度と三フッ化ホウ素供給速度を極めて小さくせざるを得ず、三フッ化ホウ素を大過剰に用いて、しかも低収率であることと比較すると、本発明の気相合成装置は、全く反応効率を一度するものである。

具体的方法を例示すれば、180〜700℃に加熱した固体アルミニウムに塩素、塩化水素及び/又はアルミニウムと反応する元素化合物を反応させると容易に三氯化アルミニウムが反応率ほぼ100%で連続的に気体で発生してくる。本発明においては、気体の三氯化アルミニウムを上記の方法で製造し、これをそのまま使用する量僅ばかりでなく、予め通常の方法で製造された固体の三氯化アルミニウムを以下の様に使用することもある。即ち固体の三氯化アルミニウムを別途に昇華させて気体とする。これを使用する態様である。更に詳しく説明すると、塩化アルミニウムを昇華で使用する場合は、昇華専用の容器内で加熱により連続昇華させ、気体の塩化アルミニウムを三フッ化ホウ素との反応容器に導入することで

特開平3-218917(3)

三氯化ホウ素を製造する。このように昇華と反応を分離させることにより、塩化アルミニウム上に三フッ化ホウ素との反応生成物のフッ化アルミニウムが生成しないので反応が阻害されることなく、連続的に進行する。即ち $AlCl_3$ (気体) + BF_3 (気体) 気相反応方式によっているため不純物の含有は極めて少なく、又炭素材料を用いる従来の如くホスゲンを生ずることもない。

本発明に於いて使用するアルミニウムと反応する元素化合物とは、 CCl_4 、 C_2Cl_6 、 C_6Cl_6 、 ClF_3 、 SiH_2Cl_2 、 $SiHCl_3$ 、 $SiCl_4$ 等を例示出来る。この場合でも反応系全体を通じて酸素が潤滑することが全くないため BCl_3 から分離しにくい $CoCl_2$ が混入することは全くない。

本発明の実施例に照し、その代表的な装置を例示すれば、第1図の通りである。即ち、加熱炉(1)、発生器(2)、電熱導入口(3)及び三氯化アルミニウム流出管(4)から成る三氯化アルミニウム発生装置及び三氯化アルミニウムと三フッ化ホウ素との気相反応器(5)、三フッ化ホウ素導入管(6)、フッ化アル

ミニウム分離器(7)と三氯化ホウ素冷却器(8)からなる反応装置の組合せから成る三氯化ホウ素の製造装置である。図は三氯化ホウ素装置である。同この装置に於いて三氯化アルミニウム流出管(4)にアルミニウム固体を充填したカラム部を設けることが出来る。これによりアルミニウムと塩素との反応で未反応の塩素が残存してもこの残存塩素はアルミニウムと反応して三氯化アルミニウムとなり、完全に三氯化アルミニウムに変換出来る。

また本発明に於いて固体の塩化アルミニウムを昇華させる場合には、第1図の装置に於いて、反応器(5)内で三氯化アルミニウムを加熱昇華させれば良い。

(実施例)

以下に実施例を挙げて本発明を詳しく説明する。但し製造装置は第1図のものを採用した。

実施例1

塩化アルミニウム発生器(2)に金属アルミニウム塊(約50g 塊)を充填し、200〜400℃に加熱器(1)で予熱する。ニッケル製気相反応器(5)

は200〜400℃に予熱された内径52.5mm、長さ400mmの管状空間からなる。フッ化アルミニウム分離器(7)は空冷され、冷却器(8)は冷蔵庫で-15〜-25℃に冷却されている。発生器(2)に塩素を気相反応器(5)に三フッ化ホウ素を流管制御器を用いて定量供給し、三氯化ホウ素を連続合成した結果、第1表に示される合成条件に対応する収率で三氯化ホウ素が合成された。

特開平3-218917(4)

表 1

供給セル比	ガス供給速度		気相合成条件		Cl ₂ 生成量	反応効率	
AlCl ₃ : BF ₃	AlCl ₃ 発生器 へのCl ₂ 供給	気相反応器への BF ₃ 供給	空速(定)	反応温度		Cl ₂ 基 体	BF ₃ 基 体
	mol/hr (mol/hr)	mol/hr (mol/hr)	cm/sec	℃	kg/hr (mol/hr)	%	%
1.00 : 1.05	0.15 (6.70)	0.105 (4.60)	2.6	250	0.33 (4.43)	96.2	
	0.30 (13.38)	0.21 (9.38)	5.2	250	1.03 (8.70)	96.4	
	0.50 (40.18)	0.39 (28.18)	15.5	250	2.11 (28.51)	96.6	
	0.70 (13.38)	0.21 (9.38)	4.1	350	1.03 (8.70)	96.4	
1.00 : 1.00	0.15 (6.70)	0.10 (4.47)	2.5	250	0.51 (4.35)	97.1	97.3
	0.30 (13.38)	0.20 (8.95)	4.9	250	1.03 (8.70)	96.9	96.9
	0.50 (40.18)	0.40 (28.70)	14.7	250	2.07 (28.17)	97.7	97.7
	0.70 (13.38)	0.20 (8.95)	5.9	350	1.02 (8.70)	97.4	97.4
1.05 : 1.00	0.15 (6.70)	0.095 (4.24)	2.5	250	0.49 (4.10)		96.5
	0.30 (13.38)	0.19 (8.48)	4.8	250	0.99 (8.44)		96.5
	0.50 (40.18)	0.37 (28.45)	14.7	250	2.94 (28.06)		96.5
	0.70 (13.38)	0.19 (8.48)	5.9	350	0.98 (8.35)		96.5

実施例 2

塩化アルミニウム発生器(2)はロードセル(重量連続検知)上に設置し、この中に固体の塩化アルミニウムを充填する。電熱加熱方式(外部加熱及び内熱ヒーターに電流を通じて加熱)又は赤外加熱方式(発生器内に石英窓を設け赤外線ランプ素材により加熱)の何れかにより連続的に塩化アルミニウムを昇華させる。昇華した塩化アルミニウムは気相反応器(5)に導入し三フッ化水素と気相反応させる。三フッ化水素は流量調節器を用い、塩化アルミニウムの重量減少速度に対応させながら、定量供給し、三塩化水素を連続的に合成した。結果を表2表に示した。

特開平3-218917(5)

表 2

AlCl ₃ 昇華方法	ガス供給速度		気相合成条件		CCl ₄ 生成量	反応効率	
	AlCl ₃ 昇華速度	加熱反応器への ガス供給	空塔速度	反応温度		AlCl ₃ 高純度	昇 華 率
	mol/hr (mol/hr)	lit ³ /hr (mol/hr)	cm/sec	℃	mol/hr (mol/hr)	%	%
電熱方式	1.2 (8.98)	0.281 (8.98)	4.8	250	1.02 (8.70)	98.7	98.7
	3.6 (26.97)	0.864 (26.97)	14.8	250	3.06 (26.20)	97.4	97.4
昇昇方式	1.2 (8.98)	0.281 (8.98)	4.8	250	1.03 (8.70)	97.4	97.7
	3.6 (26.97)	0.864 (26.97)	14.8	250	3.07 (26.17)	97.0	97.0

実施例 3

実施例 1 の連続合成装置を用い、塩化アルミニウム発生部に、塩基に替えて CCl₄、又は SiCl₄ を気相で連続供給し、金属アルミニウムと反応させて、塩化アルミニウムを発生させ、その他の条件は実施例 1 に等しく合成を行った。

CCl₄、SiCl₄ のガス供給は、夫々充填したシリンドラの外部加熱方式によった。結果を表 2 に示した。

特開平3-218917(日)

例 3 表

塩化系ガス	ガス供給速度		気相合成条件		BCl ₃ 生成量	反応収率	
	塩化系ガスの AlCl ₃ 発生量への供給	気相反応器への BF ₃ 供給	流速速度	反応温度		塩化系 ガス 基準	BF ₃ 基準
	mol/hr (mol/hr)	mol/hr (mol/hr)	cm/sec	℃		mol/hr (mol/hr)	%
CCl ₄	0.15 (6.70)	0.20 (8.80)	4.9	250	1.08 (8.50)	95.5	95.5
SiCl ₄	0.15 (6.70)	0.20 (8.80)	4.9	250	1.01 (8.51)	94.1	94.1

比較例 1

塩化アルミニウム昇華器と三フッ化ホウ素との反応器が分離されていない、昇華・反応同時方式（従来技術(4)の方法）に従って三フッ化ホウ素大過剰（4倍当量）を導入して三塩化ホウ素の合成を行った。反応装置は1.5の丸底蒸留フラスコの上部に0.5 Lの膨大部を有するガラス容器でできており、フラスコと膨大部は内径30mm、長さ250mmのガラス管で結ばれており、三フッ化ホウ素の導入管は1.5L丸底フラスコの中央部に設置している。結果は表4に示した。

表 4 表

AlCl ₃ 供給量 (g)	BF ₃ 供給量 (供給速度) (g/30min)	反応温度 (℃)	BCl ₃ 生成量 (g)	反応収率 (%)	
				AlCl ₃ 基準	BF ₃ 基準
8.7	138	250	4.5	16.4	19.4

(注) 従来技術(4)に記述の合成方法による反応収率はAlCl₃基準の場合8.0%、BF₃基準の場合2.0%と報告されている。上記比較例1に示した如くその結果は文献記載値によく一致した。

比較例 2

昇華・反応同時方式に対してAlCl₃仕込量に等しいBF₃を一定速度で連続的に供給して合成を行った。反応装置はBF₃導入口を有する100Lの反応器上部に20Lの加熱室を有する。反応器にAlCl₃粉末を仕込み、外部加熱しながらAlCl₃に等量のBF₃を連続導入して合成を行った。この反応器に於ける空塔速度は0.04~0.1 cm/secと極めて小さい。この様にBF₃供給速度を極めて小さく維持しても収率は低い。結果を表5に示した。

例 5 表

AlCl ₃ 供給量 (kg)	BF ₃ 供給量 (kg)	BF ₃ 供給速度 (g/min)	反応温度 (℃)	BCl ₃ 生成量 (kg)	反応収率 (%)
5	2.54	21	250	2.20	50
5	2.54	30	250	1.08	38
5	2.54	42	250	1.05	24

[発明の効果]

本発明により高純度の三塩化ホウ素を極めて簡単にしかも収率良く製造することが出来る。この

特開平3-218917(ア)

結晶三塩化ホウ素を安価にしかも高純度で生産するに供することが出来る。元素三塩化ホウ素は半導体産業・光回線産業等の新産業の進展に關する重要な化学材料であり、LSIプロセスにおいてはアルミニウムその他のメタルのドライエッチング剤として微細加工用露光プロセスに用いられ、シリコン単結晶その他化学物半導体結晶引上プロセスに於いて用いられるPBNルツボの構成材料としても重要であり、更に光ファイバー・太陽電池に於いても屈折率制御膜ドープメントとしての需要も増大しており、その他ボロンナイトライド成型品原料などにもその用途は拡張されつつある。

従ってこの様な多様な用途開発に本発明は確實に寄与するものであり、その産業上の効果は大きい。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明を実施に際し用いられる装置の一例を示す。

- | | |
|-------------|-----------|
| 1-加熱器 | 6-三フッ化ホウ素 |
| 2-発生器 | 導入管 |
| 3-塩素導入管 | 7-分離器 |
| 4-三塩化アルミニウム | 8-冷却器 |
| 排出管 | 9-受器 |
| 5-気相反応器 | 10-カラム |

(以上)

特許出願人 坂本化成工業株式会社
代理人 尾 関



第 1 図

